

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭58-53003

⑤ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和58年(1983)11月26日

C 08 F 255/02
2/18

7167-4 J

発明の数 1

(全13頁)

1

2

⑭ 新規重合体粒子の製造法

⑮ 特 願 昭50-108739

⑯ 出 願 昭50(1975) 9 月 8 日

⑰ 公 開 昭52-32990

⑱ 昭52(1977) 3 月12日

⑲ 発 明 者 由井 浩

四日市市東邦町1番地 三菱油化
株式会社樹脂研究所内

⑳ 発 明 者 柿崎 哲司

四日市市東邦町1番地 三菱油化
株式会社樹脂研究所内

㉑ 発 明 者 佐野 博成

四日市市東邦町1番地 三菱油化
株式会社樹脂研究所内

㉒ 発 明 者 荒居 正和

四日市市川尻町1000番地 油化バ
ーデイツシエ株式会社内

㉓ 発 明 者 松居 宏

四日市市川尻町1000番地 油化バ
ーデイツシエ株式会社内

㉔ 出 願 人 三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番
2号

㉕ 出 願 人 油化バーデイツシエ株式会社

四日市市川尻町1000番地

㉖ 代 理 人 弁理士 猪股 清 外2名

⑳ 特許請求の範囲

1 下記の工程を含むことを特徴とする、新規重
合体粒子の製造法。

(1) プロピレン重合体粒子100重量部、ビニ
ル
ないしビニリデン単量体5〜200重量部、お
よび10時間の半減期を得るための分解温度が
85〜130℃であるラジカル重合開始剤をビ
ニルないしビニリデン単量体100重量部に対
し0.01〜1重量部含む水性懸濁液を、この開

始剤の分解が実質的に起らない条件下に加熱し
て、ビニルないしビニリデン単量体がオレフイ
ン重合体粒子に含浸されて遊離ビニルないしビ
ニリデン単量体の量が20重量%未満となるに
到らせる。

(2) この水性懸濁液の温度を上昇させて、ビニル
ないしビニリデン単量体の重合を完成させる。

発明の詳細な説明

(1) 発明の背景

1. 技術分野

この発明は、成形性にすぐれ、剛性、寸法精度、
印刷性等の諸特性が改良されたプロピレン重合体
粒子の製造法に関する。

さらに具体的には、この発明は、プロピレン重
合体とビニル重合体とからなる均質複合樹脂の製
造法に関する。この場合のビニル重合体は限定さ
れた範囲内でプロピレン重合体よりも多量であつ
ても、均質性は維持される。

従つて、この発明は、別の観点からみれば、改
質されたビニル重合体の製造法に関するものでも
ある。

2. 先行技術

従来より成形材料としてのプロピレン重合体の
剛性、寸法安定性、印刷性等を向上させるため、
オレフィン重合体にビニル重合体、たとえばポリ
スチレン、をブレンドすることが行なわれている。
しかし、オレフィン重合体とポリスチレンとは一
般に相溶性が不良であるため、ポリスチレンを
10重量%以上配合することは行なわれておらず、
一般には0.2〜5重量%のポリスチレンがオレフ
イン重合体にブレンドされていたにすぎない。し
かしながら、このような少量のポリスチレンをブ
レンドした場合でも、ブレンド物からの成形体は
両樹脂の相溶性の悪さから耐衝撃性が低下し、ま
た外觀が悪化しがちであつた。

このような欠点を改良するため、電離性放射線
を照射してスチレンをグラフト重合させたプロピ

レン重合体が提案されている。この方法は、ポリ
スチレンをプロピレン重合体に均一に分散させる
のにかなり効果があるが、放射線グラフト重合法
という特殊な方法によるため経済性に問題があつ
て、実用化されていない。なお、この方法では導
入するスチレン量に限界がある。

一方、他の公知な方法として、キシレンあるい
はクロルベンゼン等の溶媒を利用した溶液グラフト
重合法があるが、プロピレン重合体の溶解度の
点から、多量の溶媒中に希釈された状態で重合が
行なわれるため、ビニル単量体、重合開始剤およ
びプロピレン重合体の相互の接触の機会が少なく
て一般的にビニル単量体の反応効率が低いという
欠点を有する上、溶剤回収等の後処理工程が煩雑
なため、経済的に不利である。乳化グラフト重合
法もあるが、この場合はプロピレン重合体粒子の
表面反応に限定されるため、生成物の均質性が劣
るという欠点を有する。

また、ポリプロピレン粒子存在下にビニル単量
体を水中分散懸濁系で重合させる技術（特公昭
49-2346号公報実施例6参照）も公知である
が、このものはビニルモノマーの含浸を重合と
併進させて行なっているため重合がポリプロピレ
ン粒子の表面反応に限定されがちで均質性が劣る
傾向があるばかりでなく、当然のことながら本発
明のようにポリプロピレン粒子に対するビニルモ
ノマーの量比をあげることが出来ないため、本発
明で目的とするような新規重合体粒子は得られな
い。

(II) 発明の概要

この発明は上記の点に解決を与えることを目的
とし、ビニル単量体の懸濁重合という単一工程だ
けで、そしてこの懸濁重合工程を特定の条件下に
実施することによつて、この目的を達成しようと
するものである。

従つて、この発明による新規重合体粒子の製造
法は、下記の工程を含むこと、を特徴とするもの
である。

(1) プロピレン重合体粒子100重量部、ビニル
ないしビニリデン単量体5~200重量部、およ
び10時間の半減期を得るための分解温度が
85~130℃であるラジカル重合開始剤をビ
ニルないしビニリデン単量体100重量部に対
し0.01~1重量部を含む水性懸濁液を、こ

の開始剤の分解が実質的に起らない条件下に加
熱して、ビニルないしビニリデン単量体がプロ
ピレン重合体粒子に含浸されて遊離ビニルない
しビニリデン単量体の量が20重量%未満とな
るに到らせる。

(2) この水性懸濁液の温度を上昇させて、ビニ
ルないしビニリデン単量体の重合を完成させる。

このように、この発明による新規重合体粒子の
製造法は、水性懸濁液中でプロピレン重合体粒子
に対する重合開始剤溶存ビニルないしビニリデン
(以下、ビニル単量体と呼ぶ)単量体の含浸工程
とこのビニル単量体の重合工程とを含んでおり、
特定の限定されたビニル単量体の量および反応
条件を採用することによつて、ビニル単量体の水
性懸濁重合の技術によつて均質な複合樹脂材料を
製造するのに成功したものである。ビニル単量体
の含浸を遊離単量体、すなわちプロピレン重合体
粒子に含浸または付着されない単量体の量が仕込
単量体の20重量%未満となる程度にまで行なう
結果、ビニル単量体の事実上全量がプロピレン重
合体粒子内部でかつごく少量がプロピレン重合体
粒子表面に附着して重合し、生成物中にはビニル
重合体粒子がプロピレン重合体粒子と独立して存
在することは事実上認められない。従つて、この
意味においてこの発明の方法は通常の油溶性ビ
ニル単量体例えばスチレンの水性懸濁重合とは異な
るといえよう。

ビニル単量体の大部分がこのようにプロピレン
重合体粒子内で重合するため、生成ビニル重合体
はプロピレン重合体との間に何らかの相互作用を
受けているものと推定され、従つて両者の相溶性
は極めて良好である。また、特公昭49-2346
号公報記載のものに比較し、重合体粒子の中心部
までビニル単量体を含浸させた上、重合させてい
るので均質性に優れる。

この発明により得られる複合樹脂は両重合体成
分の相溶性が良好であるためそれ自身が均質な成
形用材料として使用されるが、この複合樹脂のも
う一つの特色は他の熱可塑性樹脂との相溶性が良
好であるということである。従つて、この複合樹
脂は他の熱可塑性樹脂とのブレンドとして一つの
成形材料をなし、あるいはこれと相溶性を持つが
相互には相溶性のない二種または数種の熱可塑性
樹脂に対する分散剤として利用される。

この発明により得られる複合樹脂の均質性は、ビニル単量体のプロピレン重合体粒子中への含浸工程を重合工程とは別個に設けてビニル単量体の含浸を均一に、すなわちプロピレン重合体粒子中心に到るまで均一に、行なわれるようにしたことにも原因する。

Ⅳ 発明の具体的説明

1. プロピレン重合体粒子に対するビニル単量体の含浸

プロピレン重合体粒子

プロピレン重合体としては、プロピレン単独重合体およびプロピレンを主体とする他の α -オレフィンまたはエチレンとのまたは極性エチレン性不飽和単量体との共重合体（いずれも、プロピレン75重量%以上の共重合体が好ましい）を含む。

具体的には、たとえば、アイソタクチックポリプロピレン、結晶性プロピレン-エチレンランダム共重合体、結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体、結晶性プロピレン-ブテン-1ランダム共重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等が代表的なものである。

これらのプロピレン重合体は、混合使用することもできる。

またプロピレン重合体の性質を損わない範囲で他の重合体を混合使用することもできる。

ビニル単量体の含浸を容易にしかつ、懸濁重合時の凝集を防ぐため、プロピレン重合体の粒子は粒径分布が狭く、かつ平均粒径0.3~5 μ m程度のペレットまたはパウダーであることが好ましい。粒径が過度に大きいと、重合時の分散が困難ばかりでなく、ビニル単量体の含浸速度が遅くなつて反応時間が長くなる欠点があるが、粒径がたとえば5~8 μ mと大きいプロピレン重合体粒子を使用した場合は、含浸時間を長くし、また生成樹脂塊を粉碎すればよいから、プロピレン重合体の粒度はこの発明においては必ずしも臨界的ではない。

この発明によれば、使用したプロピレン重合体粒子の形状がほぼそのまゝ生成複合樹脂即ち新規重合体粒子に保持されるから、生成複合樹脂が直ちに成形用材料と使用するに適した粒度ないし粒子形状であるように出発プロピレン重合体粒子の粒度を選定することができる。

ビニル単量体

前記したように、ビニリデン単量体をも包含す

る。

具体的には、たとえば、スチレン系単量体、たとえばスチレン、核置換スチレンたとえばメチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン、 α 置換スチレンたとえば α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、アクリル酸エステル（特に、 $C_1 \sim C_7$ アルキルエステル）、メタクリル酸エステル（特に、 $C_1 \sim C_7$ アルキルエステル）、ハロゲン化ビニルないしビニリデン（特に、塩化ビニル、塩化ビニリデン）、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルナフタレン、ビニルカルbazol、アクリルアミド、メタクリルアミド、無水マレイン酸、その他があり、単独または混合して用いられる。特に、親水性または固体のビニル単量体は、油溶性単量体中に溶解して使用するとよい。

汎用的で高剛性の改質プロピレン重合体を得るためには、スチレン単独あるいはスチレン主体とこれと共重合可能な少量の他の単量体、特にアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、塩化ビニル、無水マレイン酸等との混合物が適当である。

ビニル単量体の使用量

ビニル単量体の量は、プロピレン重合体100重量部に対して5~200重量部、好ましくは、20~100重量部である。200重量部以上を越えるとプロピレン重合体に含浸されないビニル単量体量が多くなつてプロピレン重合体粒子と独立のビニル重合体粒子が懸濁重合時に析出して、生成複合樹脂の均質性が阻害されるし、5重量部未満では生成複合樹脂の剛性あるいは他の熱可塑性樹脂との相溶性等の改良効果が十分でない。

この発明によると、プロピレン重合体に対するビニル単量体の量比が増加すると、生成する複合樹脂中のビニル重合体の分散粒子径が大きくなる傾向がある。したがつて、目的とする使用形態によりプロピレン重合体とビニル単量体の量比を変えて利用できる。一例として、ビニル単量体がスチレンの場合、プロピレン重合体100重量部に対しスチレン5~100重量部の量比では生成する複合樹脂中のポリスチレン分散粒子径が非常に小さいことから、プロピレン重合体の剛性及び寸法精度を改良した成形材料として、各種熱可塑性樹脂とのブレンド材料として、また相互に相溶性

のない二種又は数種の熱可塑性樹脂に対する分散剤として、有効である。一方、プロピレン重合体100重量部に対しスチレン100~200重量部の量比では生成する複合樹脂中のポリスチレンの分散粒子径がやや大きくなることから、主として高剛性で耐衝撃性にすぐれる成形材料として、或いはスチレン系樹脂へのブレンド材料としての応用が考えられる。

重合開始剤

この発明による方法は水性懸濁重合の技術に従うものによるため、重合開始剤は油性のものを使用する。

そして、この発明の特徴によれば、重合開始剤は10時間の半減期を得るための分解温度が85~130℃であるものでなければならない。特に90~110℃の範囲内にあるのが好ましい。85℃未満では含浸工程中にビニル単量体の重合が生じて、生成複合樹脂の均質なものが得られない。130℃以上ではプロピレン重合体の分子切断反応が起こり好ましくない。

このような重合開始剤の具体例を挙げれば、下記の通りである(カッコ内の温度は、ベンゼン1ℓ中に重合開始剤を0.1モル添加し該温度で10時間放置すれば重合開始剤の分解率が50%となる温度である)。

シクロヘキサノンパーオキサイド(97℃)、
t-ブチルパーオキシベンゾエート(104℃)、
メチルエチルケトンパーオキサイド(109℃)、
ジクミルパーオキサイド(117℃)、ジ-
t-ブチルパーオキサイド(124℃)、2・5-ジ
メチル-2・5-ジベンゾイルパーオキシヘキサ
ン(100℃)、ジ-t-ブチル-ジ-パーオキ
シフタレート(105℃)。

重合開始剤の使用量は、ビニル単量体100重量部に対して0.01~1重量部、好ましくは0.1~0.5重量部、である。0.01重量%未満ではビニル単量体の重合が完全には行なわれないし、1重量%を越えると、プロピレン重合体の分子切断反応が顕著になり、プロピレン重合体が本来有する特性を著るしく損なうと共に生成複合樹脂を成形加工する場合に残存する重合開始剤による悪影響が起こる。

水性懸濁液の調製

系内にプロピレン重合体粒子が存在するという

点を除けば、ビニル単量体の水性懸濁重合を実施する場合の水性懸濁液調製と本質的には変わらない。

従つて、プロピレン重合体粒子と、好ましくは重合開始剤をあらかじめ溶存させたビニル単量体とを、水性懸濁重合に使用されうる懸濁剤たとえば水溶性重合体たとえばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロースその他あるいは難溶性無機物質たとえばリン酸カルシウム、酸化マグネシウムその他の存在下に、水性媒体中にかくはん分散させる。水性媒体は、各種水溶性物質が溶存したものでもよい。

水性懸濁液のプロピレン重合体粒子ないしビニル単量体の濃度は、系のかくはんが容易に行なわれる限り任意であるが、一般に水100重量部に対してプロピレン重合体およびビニル単量体5~100重量部で行なわれる。

ビニル単量体の含浸

この水性懸濁液を、使用重合開始剤の分解が実質的には起らない条件下で加熱して、ビニル単量体をプロピレン重合体粒子中に含浸させる。

含浸は、ビニル単量体の80重量%以上、好ましくは90重量%以上がプロピレン重合体粒子に含浸または附着されるまですなわち遊離のビニル単量体液滴が20重量%、好ましくは10重量%未満の量となる程度まで、水性懸濁液を好ましくはかくはん下に放置して行なう。本発明者らの種々の実験の結果、未含浸のビニル単量体が20重量%以上の場合は独立のビニル重合体粒子が析出し、またプロピレン重合体粒子中のビニル重合体の分散が不均一となつて目的とする性能が得られないことが判明した。なお、含浸工程における20重量%未満の遊離のビニル単量体は、次の重合工程においてプロピレン重合体内に含浸されあるいはプロピレン重合体表面に付着して重合するため、生成物中にはビニル重合体粒子がプロピレン重合体粒子と独立して存在することは事実上認められない。

含浸の条件は含浸促進の点からは加熱温度は高い方がよいが、重合開始剤の過早分解によつて含浸前のビニル単量体が単独で重合するので、これを防止する点からは加熱温度は低い方がよい。前述した特定重合開始剤および特定粒子形状のプロピレン重合体粒子を用いる本発明において好ましい条件は温度70~100℃、かくはん時間は2

～6時間程度である。

なお、遊離のビニル単量体の量は、次の方法によつて知ることができる。すなわち、水性懸濁液の任意量をサンプリングし、これを300メッシュ程度⁵の金網を用いて手早く篩過してプロピレン重合体粒子と液相に分離して液相中のビニル単量体を測定し、この値とビニル単量体の仕込み量とから遊離のビニル単量体の割合を算出する。

2. ビニル単量体の重合

このようにして用意した水性懸濁液を、好ましくはかくはん下に、更に高温に加熱して、ビニル単量体の重合を行なう。

加熱温度は、使用重合開始剤の充分な分解が生じる温度であるべきである。しかし、150℃を越えないことが好ましい。150℃を越えると、プロピレン重合体の分子切断反応が起こつて、プロピレン重合体が本来有する特性を著しく損なう。一般に、100～130℃の温度が適当である。重合中の温度は、150℃以下であれば必ずしも一定でなくてもよく、懸濁重合で生成する複合樹脂の性状具合で二段あるいはそれ以上に変更することもできる。

重合時間は、一般に5～20時間である。

前記したように、重合終了後も使用プロピレン重合体粒子の形状がほぼそのまま保持されている。²⁵ 重合終了後は冷却し、その他通常的水性懸濁重合のあと処理と同様に処理すれば、直ちに成形用材料として使用できる形態の複合樹脂を得ることができる。

3. 生成複合樹脂

このようにして得られる新規重合体粒子すなわち複合樹脂は出発プロピレン重合体と同質ではなく、均一に分散されたビニル単量体からの重合体を内蔵するプロピレン重合体あるいはビニル単量体がプロピレン重合体の幹にグラフト重合した変性プロピレン重合体あるいはプロピレン重合体粒子表面にビニル単量体の重合体がグラフト重合したものあるいはこれらの混合物と推定され、ビニル単量体の独自の重合体粒子がプロピレン重合体粒子と別個に存在するものではない。

この発明により製造される複合樹脂は、ビニル単量体からの重合体が0.1～2μのはず球状の微細粒子としてプロピレン重合体中に均一に分散しているものである。このような微細な分散は、単

純ブレンドではいかなる手法を用いても達成しない(プロピレン重合体中にビニル重合体粒子を数十μの単位でしか分散されえない)。

この発明により製造される複合樹脂は、未改質のプロピレン重合体に比較して、後記実施例に示すように曲げ剛性、引張強度、曲げ強度等の機械的強度が大幅に改良されており、かつ寸法安定性、印刷性がすぐれている。すなわち、一般的にいえば、この発明による新規重合体は、下記の諸特性においてすぐれた新規重合体粒子である。

成形性 — 熱可塑性の流動性、加工安定な温度域、

成形品収縮性、圧延性等

機械的性質 — 耐衝撃強度、引張強度、耐クリープ強度、表面強度、圧縮強度、伸び、耐摩耗性等

外觀 — 表面光沢、色調、着色性等

化学的性質 — 耐薬品性、耐候性等

物理的性質 — 耐熱性、ガス透過性等

これをさらにいくつかの代表例について具体的にいえば、下記の通りである。すなわち、たとえば、ポリプロピレン100重量部に対しスチレン5～200重量部の量比で得られる複合樹脂は、ポリプロピレン樹脂と同様に流動性が良好でかつ成形加工温度巾が広い³⁰ため、射出成形以外にもフィルム、ブロー、シート、回転成形等種々の成形法をとることができる。また、ポリプロピレン樹脂の成形収縮率は一般に1.4～1.8%と大きい³⁵が、本発明による複合樹脂はスチレンの導入により0.8%程度まで改良できるため、寸法精度の要求される精密部品分野への応用が可能である。機械的性質では、ポリプロピレン樹脂の剛性が50～100%向上する一方、引張強度、曲げ強度ともに大幅に改良される。さらに、表面硬度がポリプロピレン樹脂56.0～58.0(ロックウエル硬度)⁴⁰に対して本発明による複合樹脂は62.0～64.5と向上するため、耐摩耗性が改良され、また表面の光沢も大幅に向上する。耐熱性の点でも、結晶性エチレン-プロピレン共重合体をベースとした場合融点が154℃のものが、本発明による複合樹脂の場合158～159℃と上昇するという興味ある特徴を示している。さらに、特に結晶性エチレン-プロピレン共重合体をベースに改質した複合樹脂は、金属、ガラス等の無機物質との接着性が未変性のポリプロピレン樹脂に比べ、著るし

く改良される。

4. 複合樹脂の利用

この発明によつて製造される複合樹脂はその均質性によつて、また前記した諸特性によつて、改質プロピレン重合体として成形材料として利用される。この複合樹脂に顔料、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃化剤、無機充填材、他の熱可塑性樹脂をブレンドして成形材料として利用することももちろん可能である。

そして、この複合樹脂の他の利用態様の一つは、これを他の熱可塑性樹脂とのブレンドとして使用することである。

プロピレン重合体とこのプロピレン重合体に含浸されたビニル単量体の重合により生成したビニル重合体との均質複合体から本質的になるこの発明の新規重合体すなわち複合樹脂の特色の一つは各種の熱可塑性樹脂に対する相溶性の良さであり、この複合樹脂を各種の熱可塑性樹脂に適量配合したものは均質なブレンドをなし、しかしてこのブレンドは被配合熱可塑性樹脂にこの複合樹脂に固有の前記した改良された特性を附与することができる。

たとえば、スチレン改質ポリプロピレンはホモポリスチレンの耐衝撃性および伸びの改良、ポリプロピレンの顔料分散性、剛性および収縮性の改良、スチレンおよび無水マレイン酸改質ポリプロピレンはポリプロピレンの印刷性改良、塩化ビニリデン改質エチレン-プロピレン共重合体はポリプロピレンのガスバリアー性の改良、メタクリル酸メチル改質ポリプロピレンはポリプロピレンの剛性および表面平滑性の改良、にそれぞれ有効である。また、スチレンおよびアクリル酸ないし無水マレイン酸改質エチレン-プロピレン共重合体をポリプロピレンに配合したものは、金属、ガラス等への接着力がポリプロピレンのみの場合に比べて著しく向上する。

5. 実験例

実施例 1

内容量3ℓのオートクレーブ内に純水1400gおよび懸濁剤としてポリビニルアルコール14gを加えて水性媒質となし、これに粒径2~3μmのホモポリプロピレン粒子(メルトインデックス(MI)10)700gをかくはんにより懸濁させた。別に重合開始剤としてト-ブチルパーオキ

シベンゾエート0.50gをスチレン300g(ポリプロピレン100部に対し43部)に溶解させ、これを前記懸濁系に投入し、オートクレーブ内温度を90℃に昇温させ、該温度で3時間保持して、重合開始剤を含むスチレンをポリプロピレン樹脂粒子中に含浸させた。

この水性懸濁液を105℃に昇温し、該温度で2時間維持して重合を行なわせ、更に120℃に昇温し、該温度で5時間維持して重合を完結させた。

冷却後、内容物を取り出し、水洗して、粒径3~4μmのスチレン改質ポリプロピレン粒子1000gを得た。

更に、ホモポリプロピレン粒子943gとスチレン57g(ポリプロピレン100部に対し6部)の量比で含浸時間2時間、ホモポリプロピレン粒子600gとスチレン400g(ポリプロピレン100部に対し67部)の量比で含浸時間3時間、ホモポリプロピレン粒子490gとスチレン510g(ポリプロピレン100部に対し105部)の量比で含浸時間4時間、ホモポリプロピレン粒子400gとスチレン600g(ポリプロピレン100部に対し150部)の量比で含浸時間4時間、ホモポリプロピレン粒子340gとスチレン660g(ポリプロピレン100部に対し190部)の量比で含浸時間5時間の条件以外は全く同一の方法で重合を行なつて、スチレン改質ホモポリプロピレン粒子をそれぞれ得た。

これらの改質ホモポリプロピレン粒子を240℃でプレス成形し、肉厚2mmのプレスシートを作製した。このシートを用い曲げ剛性(ASTM D-747)、引張強度(ASTM D-638)を測定した。物性を表-1に示す。

比較例 1

ホモポリプロピレン粒子310g、スチレン690g(ポリプロピレン100部に対し220部)の量比で含浸時間を5時間にした以外は実施例1と同じ条件で重合を行なつて、スチレン改質ホモポリプロピレン粒子を得た。物性を表-1に示す。

比較例 2

実施例1で用いたホモポリプロピレン粒子14gとポリスチレン粒子(三菱モンサント㈱「ダイヤレックスHF-77」)26g(ポリプロピレ

ン100部に対し190部)をブラベンダーブラストグラフを用いて230℃の温度で10分間よく混練し、このブレンド物を240℃でプレス成形して、肉厚2mmのシートを得た。

同様に、ホモポリプロピレン粒子16gとポリスチレン粒子24g(ポリプロピレン100部に対し150部)、ホモポリプロピレン粒子19.6gとポリスチレン粒子20.4g(ポリプロピレン100部に対し105部)、ホモポリプロピレン粒子24gとポリスチレン粒子16g(ポリプロ*10

*ビレン100部に対し67部)、ホモポリプロピレン粒子28gとポリスチレン粒子12g(ポリプロピレン100部に対し43部)、ホモポリプロピレン粒子37.7gとポリスチレン粒子2.3g(ポリプロピレン100部に対し6部)のブレンド物のシートを得た。このシートの物性を表-1に示す。

なお、物性は肉厚2mmのプレスシートを用い、曲げ剛性(ASTM D-747)、引張強度(ASTM D-638)を求めたものである。

表 1

ポリプロピレン 100重量部に対 するスチレン量 (重量部)		(ホモポリ プロピレン) 0	6	43	67	105	150	190	(比較例 1) 220
曲げ剛性 kg/cm ² <ASTM D-747>	本発明法	10500	11500	14200	15300	17100	19000	20400	20000
	比較例2		9000	10500	11600	13000	15600	16000	
引張破断点 強度 kg/cm ² <ASTM D-638>	本発明法	305	330	365	383	398	415	420	290
	比較例2		280	225	201	185	180	198	

表1の結果から明らかなように、本発明の改質ポリプロピレン重合体粒子が単なるポリプロピレンとポリスチレンのブレンドより剛性および強度が大幅に向上していることが理解できる。また、未改質ポリプロピレンに比較して、剛性および引張強度が向上していることが理解できる。

比較例1におけるようにポリプロピレンとスチレンの量比がポリプロピレン粒子100重量部に対しスチレンが200重量部以上になると生成ポリスチレンの分散に於ける均質性が損われて、曲げ剛性、引張強度が逆に低下する。また、本発明によるスチレン改質ホモポリプロピレン粒子と比較例2のホモポリプロピレン/ポリスチレン単純ブレンドの走査型電子顕微鏡による内部構造の観察写真を第1～4図に示す。

いずれもブラベンダーブラストグラフ(230℃10分間)で混練後のプレスシート中での相分散をイオンエッチング法を用いて観察したものである。

写真から明らかなように、スチレン改質ホモポリプロピレンではポリスチレンが微細粒子として均一に分散しており(第1, 3図)、単純ブレンドにおけるポリスチレンの分散状態(大きなドメインとして存在し、その分散単位が非常に大きくかつ不規則である)(第2, 4図)とは著しい相違を示している。

分散ポリスチレン粒子の大きさは、スチレンの量比が小さいものは1μ以下(第1図)、スチレンの量比が増加したものは1μ前後(第3図)である。

実施例 2

内容量3ℓのオートクレーブ内に、純水1400g、および懸濁剤としてポリビニルアルコール14gを加えて水性媒質となし、これに粒径2～3mmのホモポリプロピレン粒子(MI10)700gをかくはんにより懸濁させた。

別に重合開始剤として表2に示す化合物の1.5gをスチレン300gに溶解させ、これを前記懸

濁液系に投入し、オートクレープ内温度を80℃に昇温させ、該温度で4時間保持して、重合開始剤を含むスチレンをポリプロピレン樹脂中に含浸させた。

この水性懸濁液を105℃に昇温し、該温度で4時間維持して重合を行なわせ、更に120℃に*

*昇温し、該温度で5時間維持して、重合を完結させた。

冷却後、内容物も取り出し、水洗して粒径3～4mmのスチレン改質ポリプロピレン粒子1000gを得た。結果を表2に示す。

表

2

	重 合 開 始 剤		結 果
	種 類	半減期10時間を得るための温度	
比較例3	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰｵｷｼｲｿﾌﾞﾁﾚｰﾄ	78℃	含浸工程中でスチレンが重合し、生成ポリスチレンの分散が不均一
本 発 明	1・1-ビス(ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰｵｷｼ)ｼｸﾛへｷｻﾝ	91	ポリスチレンの分散が均一
	ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰｵｷｼﾍﾞﾝｿﾞｴｰﾄ	104	"
	ｼﾞ-ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰｵｷｻｲﾄﾞ	124	"
比較例4	2・5-ジメチル-2・5-ｼﾞ-ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾞｰｵｷｼへｷｻﾝ	135	重合開始剤及び未反応のスチレンが残存する

表2に見られるように、10時間の半減期を得る為の分解温度が85～130℃の範囲の重合開始剤はポリスチレンの分散が均一な重合体粒子を与えた。

比較例3すなわち重合開始剤の分解温度85℃以下の場合には、重合体粒子中のポリスチレンの分散が粒子の直径方向に対し不均一となり、得られる重合体の物性は悪化した。更に付加的には、粒子が互にくっつき、重合後の水洗及び乾燥がやりにくくなることもあった。

重合開始剤の分解温度が130℃以上の場合、すなわち比較例4においては、未反応のスチレン

や重合開始剤が重合体粒子中に残存し、樹脂を溶融加工する際に未反応スチレンは樹脂を発泡させたり、残存する重合開始剤は熱分解によりポリプロピレン主鎖の切断を誘起して、所望する物性を持った成形体が得られなかった。

実施例 3

実施例1で得られたスチレン改質ホモポリプロピレン粒子および未改質のホモポリプロピレン及び比較例2のブレンド物を用い、スクリーインライン式射出成形機を用いて240℃にて試験片を作製して、成形収縮率、曲げ弾性率、曲げ強度を測定した。結果を表3に示す。

表

3

		量 比		成形収縮率	曲げ弾性率	曲 げ 強 度
		ポリプロピレン	スチレン	—	J I S K -7203	J I S K -7203
		重量部	重量部	% (タテ/ヨコ)	kg/cm ²	kg/cm ²
本 発 明	スチレン改質ホモポリプロピレン	100	150	0.8/0.8	22500	590
	"	100	105	0.9/1.0	20500	540
	"	100	43	1.1/1.2	17500	480
比較例2	ホモポリプロピレン/ポリスチレン単純ブレンド	100	43	1.1/1.2	14000	280
比 較 例	未改質ホモポリプロピレン	100	0	1.4/1.7	12000	360

表3の結果から明らかなように、未改質ホモポリプロピレンと比較して、スチレン改質ホモポリプロピレンは寸法精度、曲げ弾性率、曲げ強度が大幅に改良されることが判った。また、ブレンド物と比較して、スチレン改質ホモポリプロピレンは曲げ弾性率、曲げ強度においてすぐれていることが判った。

実施例 4

実施例において、結晶性エチレン-プロピレンランダム共重合体粒子(エチレン含量3重量%、メルトインデックス7)520gとスチレン480g(ポリプロピレン100部に対し92部)、および結晶性エチレン-プロピレンランダム共重*30

*合体700gとスチレン300g(ポリプロピレン100部に対し43部)を用いた以外は全く同一の方法にて重合を行なつて、結晶性エチレン-プロピレンランダム共重合体粒子を得た。

この改質重合体粒子および比較として未改質の結晶性エチレン-プロピレンランダム共重合体を用い、スクリーインライン式射出成形機を用いて240℃にて試験片を作製して、曲げ弾性率、曲げ強度、成形収縮率および融点を測定した。結果を表4に示す。なお融点はDSCの融解終了ピーク温度(10℃/分加熱、10℃/分冷却)で示した。

表

4

		量 比		成形収縮率	曲げ弾性率	曲 げ 強 度	融 点
		ポリプロピレン	スチレン	—	J I S K -7203	J I S K -7203	—
		重量部	重量部	% (タテ/ヨコ)	kg/cm ²	kg/cm ²	℃
本発明	スチレン改質エチレン-プロピレンランダム共重合体	100	92	0.9/1.0	18700	485	159
	"	100	43	1.1/1.2	16000	430	158
比較例	未改質エチレン-プロピレンランダム共重合体	100	0	1.5/1.6	9800	320	154

表4より、本発明によるスチレン改質エチレン-プロピレンランダム共重合体未改質エチレン-プロピレンランダム共重合体に比較して寸法精度の大幅な改良、および曲げ弾性率、曲げ強度、融点の向上が認められた。

実施例 5

実施例4の方法で得られるスチレン改質結晶性エチレン-プロピレンランダム共重合体粒子(エチレン-プロピレンランダム共重合体100重量部/スチレン92重量部)を使用し、65%φ Tダイフィルム成形機を用いて厚み60μのフィルムを成形した(成形温度230℃)。このフィルムの表面に大日本インキ化学工業製商品名「SPP」のインキをメイヤーバー・コートで塗布し、十分に乾燥した後、100のゴバン目を刻みセロテープ剥離テストを行なったところ、次の結果を得た。

試 料	テープ剥離率(%)
スチレン改質エチレン-プロピレンランダム共重合体	5
未改質エチレン-プロピレンランダム共重合体	100

この表から明らかなように、フィルムに特殊処*25

*理を施すことなく、未変性エチレン-プロピレンランダム共重合体に比較し、本発明の実施により得られた共重合体は印刷インキとの密着性が著るしく改良された。

5 実施例 6

実施例1において、結晶性エチレン-プロピレンブロック共重合体(エチレン含量12重量%、メルトインデックス1.2)520gとスチレン480g(ポリプロピレン100部に対し92部)、重合開始剤としてジ-tert-ブチルジパーオキシフタレート0.25g、および結晶性エチレン-プロピレンブロック共重合体700gとスチレン300g(ポリプロピレン100部に対し48部)、重合開始剤としてジ-tert-ブチルジパーオキシフタレート0.25gを用いた以外は全く同一の方法で重合を行なつて、スチレン改質エチレン-プロピレンブロック共重合体粒子を得た。

この改質重合体粒子および比較として未改質の結晶性エチレン-プロピレンブロック共重合体を用い、スクリーンインライン式射出成形機を用いて240℃にて試験片を作製して、曲げ弾性率、曲げ強度、成形収縮率および表面硬度を測定した。結果を表5に示す。

表

5

		量 比		成形収縮率	曲げ弾性率	曲げ強度	硬 度
		ポリプロピレン	スチレン	—	JIS K-7203	JIS K-7203	ASTM D-785
		重量部	重量部	(タテ/ヨコ) %	kg/cm ²	kg/cm ²	Rスケール
本発明	スチレン改質エチレン-プロピレンブロック共重合体	100	92	1.1/1.0	19800	540	63
	スチレン改質エチレン-プロピレンブロック共重合体	100	43	1.2/1.2	17000	460	61
比較例	未改質エチレン-プロピレンブロック共重合体	100	0	1.6/1.8	9900	350	58

表5より、本発明のスチレン改質エチレン-プロピレンブロック共重合体は未改質エチレン-プロ

ピレンブロック共重合体と比較して、寸法精度、曲げ弾性率、曲げ強度および表面硬度の大幅な向

上が認められた。

この結果、本改質共重合体はポリプロピレン樹脂と同等の成形加工性（流動性が良好で加工温度巾が広い）を有し、剛性、引張強度、曲げ強度、圧縮強度、耐クリープ強度等の機械的性質にすぐれ、表面硬度、耐摩耗性、寸法精度および成形品の表面光沢が極めてすぐれ、良好な耐熱性を有する樹脂であることが判つた。

以上のことから本改質共重合体は射出成形、フィルム成形、シート成形、回転成形等の広範な分野に応用可能であり、ハウジング材料、自動車内装材料、精密電気部品材料、高剛性を要求される*

*工業部品材料として極めて好適な素材である。

実施例 7

ホモポリプロピレン粒子（メルトインデックス10）700gとビニル単量体としてメタクリル酸メチル300g（ポリプロピレン100部に対し43部）を用いた以外は実施例1と全く同一の方法でメタクリル酸メチル改質ホモポリプロピレン粒子を得た。

比較として未改質ホモポリプロピレンを用い、スクリーンインライン式射出成形機を用いて240℃にて試験片を作製し、成形収縮率、曲げ弾性率、曲げ強度を測定した。結果を表6に示す。

表

6

		量 比		成形収縮率	曲げ弾性率	曲げ強度
		ポリプロピレン	メタクリル酸メチル	—	JIS K-7203	JIS K-7203
		重量部	重量部	% (タテ/ヨコ)	kg/cm ²	kg/cm ²
本発明	メタクリル酸メチル改質ホモポリプロピレン	100	43	1.2/1.2	16000	550
比較例	未改質ホモポリプロピレン	100	0	1.4/1.7	12000	360

表6より、未改質ホモポリプロピレンに比較して、メタクリル酸メチル改質ホモポリプロピレンは成形収縮率、曲げ弾性率、曲げ強度が向上することが判つた。

実施例 8

実施例6において、エチレン-プロピレンブロック共重合体520g、スチレン量を430gと*

※し、アクリロニトリルを50g加えた以外は全く同一条件で重合を行なつて、スチレン-アクリロニトリル改質エチレン-プロピレンブロック共重合体粒子を1001gを得た。

このものをスクリーンインライン式射出成形機を用いて240℃にて試験片を作製して、曲げ弾性率、曲げ強度を測定した。結果を表7に示す。

表

7

	試 料	測定項目	曲げ弾性率	曲げ強度
		測定法	JIS K-7203	JIS K-7203
		単 位	kg/cm ²	kg/cm ²
本発明	スチレン アクリロニトリル改質ポリプロピレン (PP/スチレン/アクリロニトリル=52/43/5)		22000	560
比較例	未改質エチレン-プロピレンブロック共重合体		9900	350

23

表7から明らかなように、スチレンおよびアクリロニトリルの導入によつても、エチレン-プロピレンブロック共重合体の弾性率、強度が大幅に向上することが認められた。

実施例 9

実施例1の条件中の含浸温度を変更して重合を行なつたところ、表8のような結果を得た。

これから明らかなように実施例1の条件では、目的とする改質ポリプロピレン樹脂を得るための適切な含浸温度は70～100℃である。

表 8

No	含浸温度	結 果
1	65℃	重合体粒子表面にポリスチレン皮膜が発生
2	85	重合体粒子のポリスチレン分散良
3	95	"
4	105	重合体粒子表面にポリスチレン皮膜が発生

24

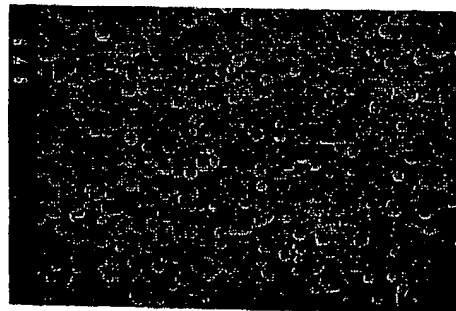
70℃以下の温度で含浸した場合は、スチレンのポリプロピレン粒子への含浸が不十分な状態で重合温度に昇温されるため、未含浸スチレンが急速な重合反応を起し、生成したポリスチレンがポリプロピレン粒子表面に皮膜となつて析出し、不均一な粒子となる。一方、100℃以上の含浸温度の場合は、含浸段階でかなりの速度で重合が進行したために、70℃より低温の場合と同様、生成したポリスチレンがポリプロピレン粒子表面に析出した。

また、上記正常範囲(70～100℃)外の温度で含浸した場合は、重合体粒子内の中心と表面付近とでポリスチレンの分散が不均一となつたが、これは成形品の物性を悪化させる原因となり好ましくない。

図面の簡単な説明

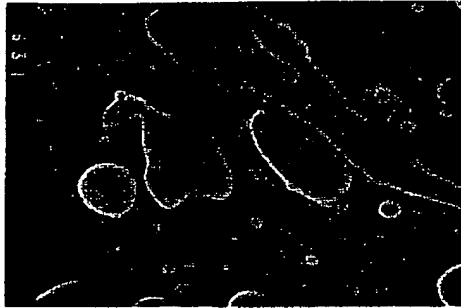
第1～4図は、いずれも樹脂材料の走査型電子顕微鏡写真(6000倍)であつて、第1、3図は本発明によるスチレン改質ホモポリプロピレン(実施例1)、第2、4図はホモポリプロピレン/ポリスチレン単純ブレンド(比較例2)についてのそれである。

第 1 図



X6000

第 2 図

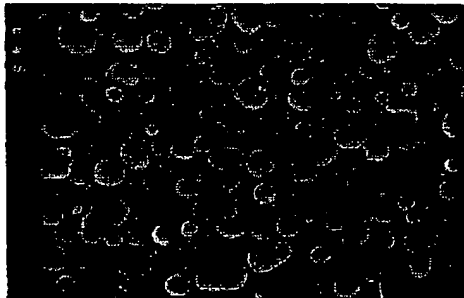


X6000

第 3 図

1/4

第 4 図



X6000



X6000